

文章编号: 1004-0609(2004)07-1206-05

Sb, Bi 和 Fe 对 Cu-8P 共晶合金熔点和组织的影响^①

武玉英, 刘相法, 刘相俊, 边秀房

(山东大学 材料液态结构及其遗传性教育部重点实验室, 济南 250061)

摘 要: 采用 NETZSCH DSC 404 型差示扫描量热仪(DSC)、扫描电子显微镜(SEM)等手段研究了添加元素 Sb, Bi 和 Fe 对 Cu-8P 共晶合金熔点和组织的影响。实验结果表明: Sb, Bi 和 Fe 均能降低 Cu-8P 合金的熔点。一定量的 Sb 与 Cu, P 形成低熔点相, 从而大幅降低了 Cu-8P 合金的熔点, 使其熔点降低近 200 °C; 加入少量 Bi 后, Bi 与 Cu 在共晶团晶界上形成熔点为 270 °C 左右的低熔点化合物, 且 Bi 的加入明显细化 Cu-8P 合金共晶团, 从而使 Cu-8P 合金的熔点降低; 加入 Fe 能明显细化 Cu-8P 合金的共晶团, 使层片间距由 8 μm 减为 2 μm 以下, 并使共晶团由层片状向短棒状转变, 虽然 Fe 与 Cu 形成熔点为 806 °C 的高温相, 但 Fe 的细化作用使得 Cu-8P 合金的熔点降低, 但降低幅度不大。同时得出形成低熔点的化合物(相)和细化晶粒是降低合金熔点的有效途径。

关键词: Cu-P 基合金; 熔点; 组织

中图分类号: TG 146.1

文献标识码: A

Effect of Sb, Bi and Fe on melting points and microstructures of eutectic Cu-8P alloys

WU Yu-ying, LIU Xiang-fa, LIU Xiang-jun, BIAN Xiufang

(The Key Laboratory of Ministry of Education for Liquid Structure and Heredity of Materials, College of Materials Science and Engineering, Shandong University, Jí nan 250061, China)

Abstract: The effect of Sb, Bi and Fe on the melting points and microstructures of Cu-8P alloys were studied by means of DSC and SEM. It is found that the addition of Sb, Bi and Fe can decrease the melting points of Cu-8P eutectic alloy. Sb can combine with Cu and P to form a low melting point compound which lowers the melting point of binary Cu-8P eutectic alloy by nearly 200 °C. Bi and Cu can create compounds with low melting point(270 °C) distributing at the boundaries and that is the reason why the melting point of (Cu-8P)-Bi is lower than that of binary Cu-8P eutectic alloy. The eutectic cluster can be refined with the addition of Fe, and that is the reason why the addition of Fe can decrease the melting point of Cu-8P alloy. Two means of decreasing the melting point of Cu-8P are found. One is to form compound with low melting point, the other is to refine the eutectic cluster.

Key words: Cu-8P base alloy; melting point; microstructure

Cu-P 是钎焊铜时常用的一种钎料, 可以获得坚固的接头。因为 P 对 Cu 的渗入能力很强, 在钎焊时能与 Cu 形成较宽的固溶体带, 其钎缝结构是渐变的, 在固溶体带最上层是固液同分化合物带, 它像钉子一样嵌入钎缝从而增加了钎缝的强

度^[1, 2]。微量元素 Fe 在 Cu 合金中具有细化晶粒的作用, 而且对液态 Cu 合金的润湿性较好^[3-5]; Si 与 Fe 易形成金属间化合物, 与 Cu 的润湿性较差^[6], 但可以防止其它元素的蒸发; Bi 能与 Cu 形成低熔点化合物, 因而被广泛应用于无铅焊料合金^[7, 8]。

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50171037); 教育部科学技术研究重点资助项目(01105)

收稿日期: 2003-10-16; 修订日期: 2004-04-19

作者简介: 武玉英(1982-), 女, 硕士研究生。

通讯作者: 武玉英, 电话: 0531-8395271; E-mail: wyy532001@163.com

除对流动性、润湿性和力学性能的研究外, 至今对 Cu-P 合金熔点的研究很少^[9], 本文作者研究了在实验成分范围内添加元素 Sb, Bi 和 Fe 对 Cu-8P 共晶合金熔点的影响, 同时对其微观组织进行了相应的讨论。

1 实验

采用含铜量 99% 的电解铜和赤磷在 25 kW 中频感应炉中配制出 Cu-8P 共晶合金。经过成分确定后, 将上述合金重熔, 加入 Sb, Bi 和 Fe 等元素, 制成 (Cu-8P)-Sb, (Cu-8P)-Bi 和 (Cu-8P)-Fe 合金试样, 其中 Sb 的加入量为 2%~10%, Bi 的加入量分别为 2%, 5% 和 10%, Fe 的加入量为 2%。在制备出的合金中取样, 打磨抛光后通过电子显微镜和高倍视频显微镜观察其金相组织。

利用 NETZSCH DSC 404 型差示扫描量热仪

(Differential Scanning Calorimeter) 测量以上多种 Cu-8P 基合金试样在加热及冷却过程中热能的变化, 升温速率为 15 °C/min, 设定最高温度为 900 °C, 最低温度为 500 °C。

2 结果与分析

2.1 加入 Sb, Bi 和 Fe 后 Cu-P 基合金的 DSC 分析

图 1 所示是加入一定量 Sb 的 (Cu-8P)-Sb 合金的 DSC 测试结果。由图 1 (a) 可以看出: 加入一定量的 Sb 可以显著降低 Cu-8P 共晶合金的熔点, 由 710 °C 降至 518.4 °C, 降低了近 200 °C; 同时我们还可以看到, 在 852 °C 有个微小的相转变。由图 1 (b) 可以看出对应的合金的晶化行为也随之改变, 合金开始结晶的温度降低, 曲线明显左移。

由图 2(a) 可以看出 Bi 的加入使 Cu-8P 共晶合

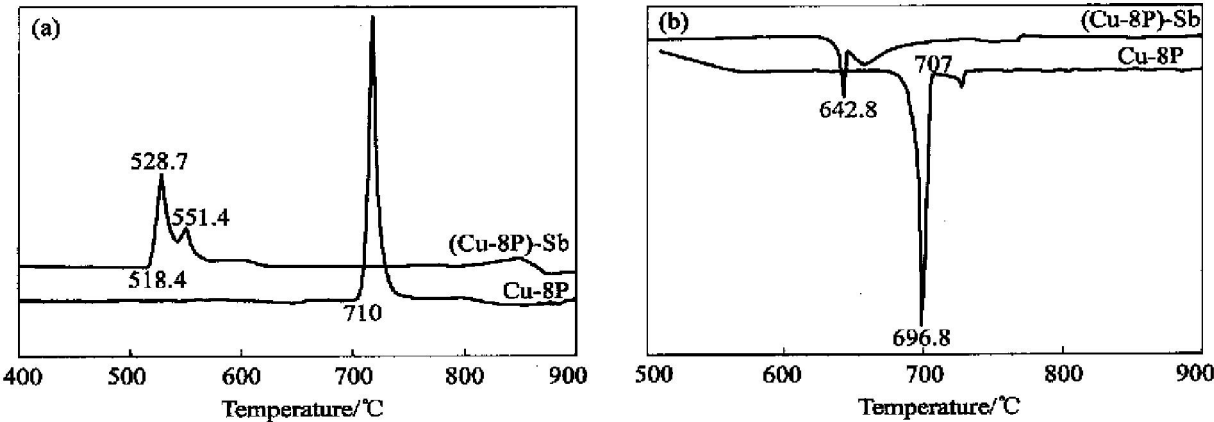


图 1 (Cu-8P)-Sb 的合金 DSC 曲线

Fig. 1 DSC results of eutectic (Cu-8P)-Sb alloy
(a) —Heating from 400 °C to 900 °C; (b) —Cooling from 900 °C to 500 °C

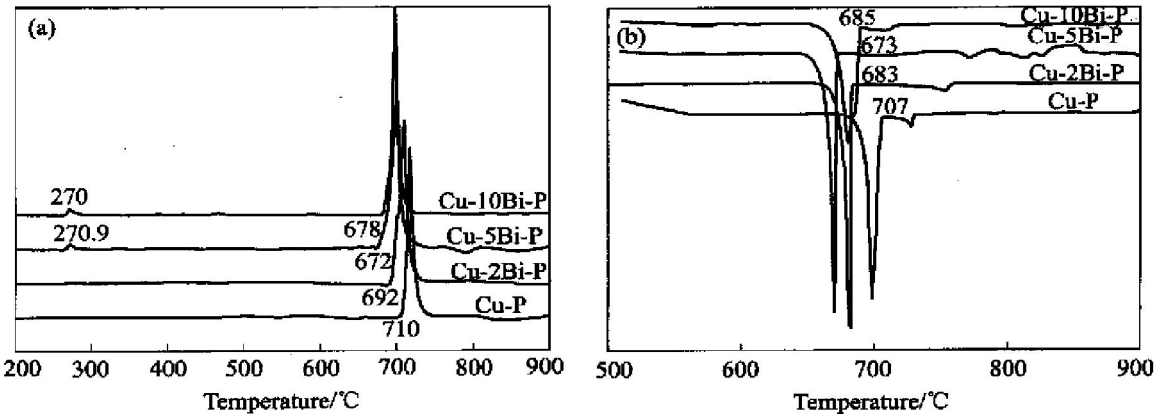


图 2 Cu-Bi-P 合金的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC results of eutectic Cu-Bi-P alloy with different additions of Bi
(a) —Heating from 200 °C to 900 °C; (b) —Cooling from 900 °C to 500 °C

金的熔点明显降低,一定量的 Bi 可以使 Cu-8P 合金的熔点降低 30 °C。合金的熔点随着 Bi 含量的增加而降低,见图 3,但降低幅度有所下降。我们还可以看到在 270 °C 左右有低熔点化合物析出。对照 Bi-Cu 相图,可以初步确认该化合物为 Bi 与 Cu 形成的化合物。因为形成了低熔点化合物,所以使得 (Cu-8P)-Bi 合金的熔点比 Cu-8P 合金的熔点低。由图 2(b) 看出,对应的合金的结晶过程也有变化,随着 Bi 含量的增加,合金开始结晶的温度也随之降低,DSC 曲线明显左移。

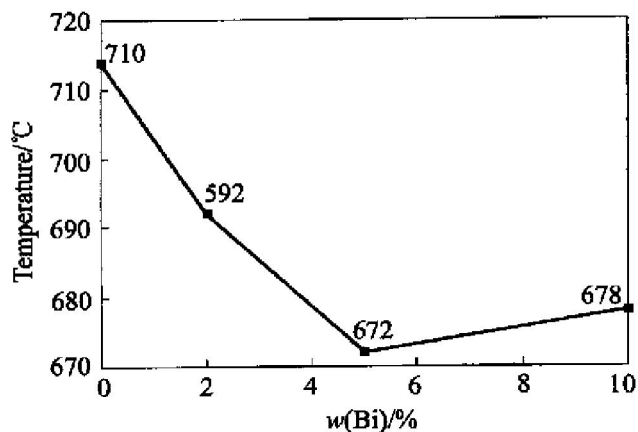


图 3 不同 Bi 含量时 (Cu-8P)-Bi 合金的熔点

Fig. 3 Melting points of Cu-8P-Bi with different Bi additions

图 4 所示是 (Cu-8P)-2Fe 合金的 DSC 测试结果。由图 4 可以看出: Fe 的加入使 Cu-8P 共晶合金的熔点有所降低(约 4 °C),同时看到存在相转变,转变温度在 806 °C 左右,可以推断是由于 Fe 与 Cu

形成了高熔点的化合物。

2.2 加入 Sb, Bi 和 Fe 后 Cu-8P 基合金的微观组织与形貌

由图 5 可以看出,未加入第三元素前, Cu-8P 共晶合金组织为层片状(图 5(a)), α -Cu(富 Cu 相)和 β -Cu(Cu₃P 富 P 相)呈片状逐层析出,层片间距为 8 μ m 左右;加入 Sb 后, Cu-8P 共晶合金主要有两相组成,对应于 DSC 曲线上的相变温度分别为 518.4 °C 和 850 °C 左右,深色相较多,其相转变温度为 518.4 °C,而白色相的转变温度为 850 °C,量比较少,所以加入 Sb 对 Cu-8P 合金熔点的降低作用是主要方面;加入 Bi 后,共晶团晶界上有连续的白色颗粒状化合物形成(图 5(c)),电镜微区分析得知分布于晶界上的白色相成分为: $w(P) = 5.4\%$, $w(Bi) = 80.04\%$, $w(Cu) = 14.55\%$,可以判断这是熔点为 270 °C 的 Bi-Cu 化合物。根据文献[10, 11], Bi-Cu 化合物以膜状存在,单质 P 的作用使得 Bi-Cu 化合物以比较圆滑的颗粒状存在于晶界。实验结果还表明共晶团明显细化,并由层片状向短棒状转变,层片间距明显减小,由 8 μ m 减为 3 μ m 左右;加入 Fe 后, Cu-8P 合金组织明显细化,由 8 μ m 减少为 2 μ m 左右(图 5(d))。

综上所述, Sb 与 Cu, P 形成低熔点相,从而降低 Cu-8P 合金的熔点; Bi 与 Cu 在共晶团晶界上形成低熔点化合物,并细化共晶团,从而降低 Cu-8P 合金的熔点; Fe 的加入显著细化 Cu-8P 合金的共晶团,从而降低合金的熔点。

因此,可以得出两个降低熔点的方法:一个是

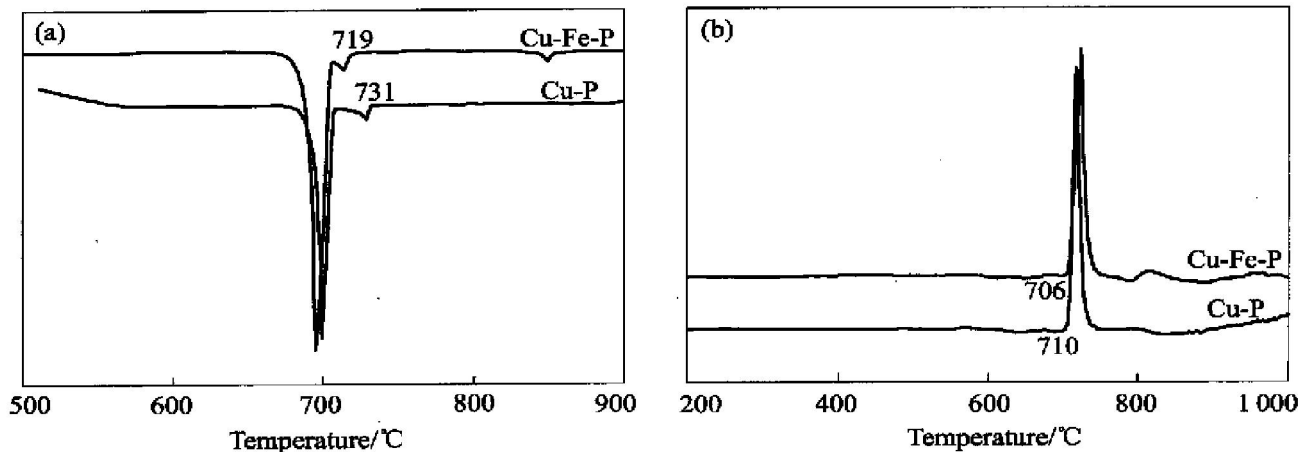


图 4 Cu-P-Fe 合金的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC results of eutectic Cu-P-Fe alloy

(a) —Heating from 200 °C to 1000 °C; (b) —Cooling from 900 °C to 500 °C

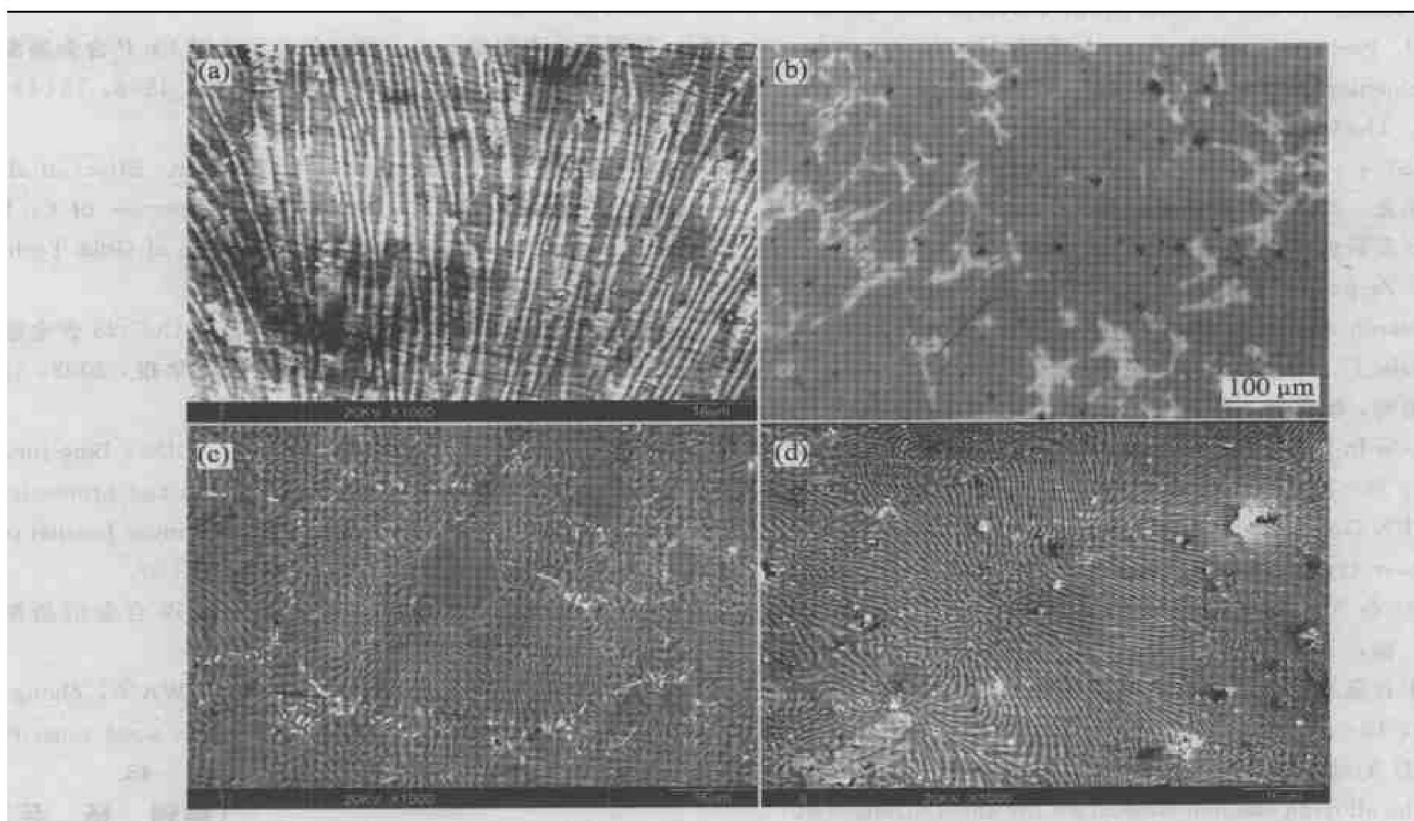


图 5 加入第三元素后 Cu-8P 基合金的组织形貌

Fig. 5 Effect of addition of Sb, Bi and Fe on microstructures of eutectic Cu-8P alloy
(a) —Cu-8P; (b) —(Cu-8P)-Sb; (c) —(Cu-8P)-2Bi; (d) —(Cu-8P)-2Fe

形成低熔点的化合物, 另一个是细化晶粒。

3 结论

1) 添加元素 Sb, Bi 和 Fe 都可以降低 Cu-8P 共晶合金的熔点。但其机理不同, 加入 Sb 主要是形成了低熔点相, 加入的 Bi 与 Cu 在晶界上形成了低熔点化合物, 而 Fe 主要是细化 Cu-8P 合金的晶粒使其熔点下降。

2) Bi 和 Fe 都能细化 Cu-8P 合金的共晶团, 其中 Bi 还能与 Cu 在共晶团晶界上形成低熔点化合物。Sb 的加入根本改变了 Cu-8P 合金的组织形态, 形成两种 Cu-Sb-P 化合物, 从而降低了 Cu-8P 合金的熔点。

3) 形成低熔点的化合物或相以及细化晶粒是降低合金熔点的两个有效途径。

REFERENCES

- [1] 赵卫民, 韩彬, 韩涛. 铜-低碳钢钎焊接头的耐蚀性评价[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2002(14): 296 - 298.
ZHAO Weiming, HAN Bin, HAN Tao. Evaluation of

corrosion on resistance of mild steel-copper brazed joints [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2002 (14): 296 - 298.

- [2] 季杰, 马学智. 铜及铜合金的焊接[J]. 焊接技术, 1999(2): 13 - 15.

JI Jie, MA Xue-zhi. The copper and the welding of copper alloys [J]. Welding Technology, 1999(2): 13 - 15.

- [3] 于治水, 周方明, 祁凯, 等. Cu 基钎料 MIG 钎焊接头断裂行为分析[J]. 焊接学报, 2001, 22(6): 29 - 32.

YU Zhi-shui, ZHOU Fang-ming, QI Kai, et al. Fracture behavior analysis of MIG brazed joint with Cu based filler metals [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2001, 22(6): 29 - 32.

- [4] 季杰, 张文钺, 张树力, 等. 新型 Cu-Ni 合金 PTA 堆焊材料及其耐蚀性[J]. 焊接学报, 2000(S1): 63 - 66.

JI Jie, ZHANG Wen-yue, ZHANG Shu-li, et al. New model Cu-Ni alloy PTA surfacing material and its corrosion resistance [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2000, 21(2): 63 - 66.

- [5] 徐强, 张幸红, 张学忠, 等. 大尺寸 TiB₂-Cu-Ni 金属陶瓷块体的燃烧合成及准热等静压致密化[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(S1): 44 - 47.

XU Qiang, ZHANG Xing-hong, ZHANG Xue-zhong, et

- al. Preparation of large-scale $\text{TiB}_2\text{-Cu-Ni}$ cermet by combustion synthesis+ pseudo hot isostatic pressing[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(S1): 44-47.
- [6] 刘泽光, 刘锡明, 郭根生, 等. Cu-Ag-Si 系钎料合金的开发研究[J]. 贵金属, 2000, 21(4): 16-20.
LIU Ze-guang, LIU Xi-ming, GUO Gen-sheng, et al. Research and development on Cu-Ag-Si system filler metals[J]. Precious Metals, 2000, 21(4): 16-20.
- [7] 陈国海, 耿志挺, 马莒生, 等. 新型无钎焊料合金 Sn-Ag-Cu-In-Bi 的研究[J]. 电子元件与材料, 2003, 22(4): 36-38.
CHEN Guo-hai, GENG Zhi-ting, MA Ju-sheng, et al. A new type lead-free solder [J]. Electronic Components & Materials, 2003, 22(4): 36-38.
- [8] 朱 颖, 于文花, 康 慧, 等. Al-Si-Cu-Ni 低熔点钎料中合金元素含量对接头强度的影响[J]. 焊接, 2003(3): 13-16.
ZHU Ying, YU Wen-hua, KANG Hui, et al. Effect of the alloying element content on the shear strength of joint in Al-Si-Cu-Ni filler metal[J]. Welding, 2003(3): 13-16.
- [9] 戴恩泰, 李保绵, 谷云彦. 合金元素对 Cu-P 合金高温性能的影响[J]. 沈阳黄金学院学报, 1996, 15(4): 340-34.
DAI En-tai, LI Bao-mian, GU Yun-yan. Effect of alloy elements on high-temperature properties of Cu-P alloy [J]. Journal of Shenyang Institute of Gold Technology, 1996, 15(4): 340-34.
- [10] 张程煜, 王立彬, 丁秉钧. Ni 含量对 CuCr25 合金组织与性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(1): 94-97.
ZHANG Cheng-yu, WANG Li-bin, DING Bing-jun. Effect of Ni content on microstructure and properties of CuCr25 contact metals[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(1): 94-97.
- [11] 金开生, 张国栋, 王 忠. 韧性 Cu-Bi 合金的研制[J]. 有色金属, 1995(5): 41-43.
JIN Kai-sheng, ZHANG Guo-dong, WANG Zhong. The development of Cu-Bi alloy with good tenacity[J]. Nonferrous Metals, 1995(5): 41-43.

(编辑 杨 兵)